

**DERWENT-** 1980-46370C**ACC-NO:****DERWENT-** 198027**WEEK:****COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD****TITLE:** Large scale endothermic or exothermic processes - are carried out in vessels with inner wall fitted with heat exchanger elements to promote heat transfer**INVENTOR:** KOMISCHKE, P; PRELL, L ; WISSEL, K**PATENT-ASSIGNEE:** HOECHST AG[FARH] , KNAPSACK AG[KNAP]**PRIORITY-DATA:** 1978DE-2854450 (December 16, 1978)**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>	<b>PAGES</b>	<b>MAIN-IPC</b>
DE 2854450 A	June 26, 1980	N/A	000	N/A
CA 1123422 A	May 11, 1982	N/A	000	N/A
CS 7908703 A	June 30, 1981	N/A	000	N/A
DD 146898 A	March 11, 1981	N/A	000	N/A
DE 2964327 G	January 20, 1983	N/A	000	N/A
DK 7905344 A	July 14, 1980	N/A	000	N/A
EP 12410 A	June 25, 1980	G	000	N/A
EP 12410 B	December 15, 1982	G	000	N/A
NO 7904095 A	July 14, 1980	N/A	000	N/A

**DESIGNATED-STATES:** AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE**CITED-DOCUMENTS:** DE 1032229; DE 1601158 ; DE 1910824 ; DE 2005145 ; DE 2032700 ; DE 709968 ; GB 1453614 ; US 2545371 ; US 4107410**INT-CL (IPC):** B01J001/00, B01J003/04 , B01J019/00 , C08F002/16 , C08F114/06 , F28D001/06 , F28F009/24**ABSTRACTED-PUB-NO:** DE 2854450A**BASIC-ABSTRACT:**

Large scale endothermic or exothermic processes are carried out in a

vessel provided with a heat exchanger for indirect heating and cooling by arranging the heat exchanger heat transfer surfaces on the inner wall of the vessel.

Used for polymerisation of monomers, part. suspension polymerisation of vinyl chloride. Heating surface for a given size of vessel can be increased up to 57% and more, w.r.T. vessel with smooth inner wall. Flow conditions are improved by improved heat transfer and caking of walls is prevented.

**TITLE-** SCALE ENDOTHERMIC EXOTHERMIC PROCESS CARRY VESSEL INNER  
**TERMS:** WALL FIT HEAT EXCHANGE ELEMENT PROMOTE HEAT TRANSFER

**DERWENT-CLASS:** A14 J04 Q78

**CPI-CODES:** A04-E02A; A10-B05; A10-G; J04-X;

**POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:**

**Key Serials:** 0008 0209 0224 0229 0759 1981 2007 2028 2066 2076 2083  
2272 2279 2339 2363 2546 2585 2646

**Multipunch Codes:** 011 03- 031 061 062 063 231 240 244 245 252 264 266 267  
311 318 327 347 357 371 44& 478 504 575 581 583 589 688  
691

⑤ Int. Cl. 3 = Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

⑩ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



F 28 D 1/06

C 08 F 2/00

B 01 J 1/00

DE 28 54 450 A 1

⑪

## Offenlegungsschrift 28 54 450

⑫

Aktenzeichen: P 28 54 450.5

⑬

Anmeldetag: 16. 12. 78

⑭

Offenlegungstag: 26. 6. 80

⑯

Unionspriorität:

⑰ ⑱ ⑲

---

⑮ Bezeichnung: Verfahren und Vorrichtung zur großtechnischen Durchführung exothermer und endothermer Prozesse in einem Behälter

—

⑯ Anmelder: Hoechst AG, 6000 Frankfurt

—

⑰ Erfinder: Komischke, Peter, 5030 Efferen; Wissel, Kurt, Dipl.-Ing. Dr., 5301 Urfeld; Prell, Lorenz, 5030 Knapsack

---

DE 28 54 450 A 1

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

HOE 78/H 034

5 Verfahren und Vorrichtung zur großtechnischen Durchführung exothermer und endothermer Prozesse in einem Behälter

10 Patentansprüche

- 15 (1) Verfahren zur großtechnischen Durchführung exothermer und endothermer Prozesse in einem Behälter durch indirekte Kühlung oder Erwärmung mit Hilfe eines Kühl- oder Heizmediums, welches durch einen zwischen der Wand des Behälters und einer darauf angebrachten Wärmetauschfläche gebildeten Raum hindurchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmetauschfläche auf der Innenwand des Behälters angebracht ist.
- 20 (2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck des Kühle- oder Heizmediums in dem Raum zwischen der Wand des Behälters und der darauf angebrachten Wärmetauschfläche dem Druck innerhalb des Behälters stetig angepaßt wird.
- 25 (3) Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 oder 2, bestehend aus einem mit Stromstörblechen ver-

030026/0259

ORIGINAL INSPECTED

- sehenen Behälter, in welchem sich mindestens ein mehrflügeliges Rührwerk befindet, und auf dessen Wand Wärmetauschkonstruktionen angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmetauschkonstruktionen (4) auf der Innenwand des Behälters (1) angeordnet sind.
- 5           4) Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Wärmetauschkonstruktion (4) eine Halbrohrschnalle dient.
- 10          5) Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbrohrschnalle eng gewickelt ist.
- 15          6) Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmetauschkonstruktion (4) wellblechartig ausgebildet ist.
- 20          7) Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Wärmetauschkonstruktion (4) Kanäle aus Winkelprofilen dienen.
- 25          8) Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmetauschkonstruktionen (4) aufgeschweißt sind.
- 30          9) Anwendung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 und 2 zur Zuführung der Aufheizenergie und/oder zur Abführung der Reaktionswärme bei der Polymerisation von Monomeren, insbesondere bei der Suspensions-Polymerisation von Vinylchlorid.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

HOE 78/H 034

5 Verfahren und Vorrichtung zur großtechnischen Durchführung exothermer und endothermer Prozesse in einem Behälter

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur großtechnischen Durchführung exothermer und endothermer Prozesse in einem Behälter durch indirekte Kühlung oder Erwärmung mit Hilfe eines Kühl- oder Heizmediums, welches durch einen

15 zwischen der Wand des Behälters und einer darauf angebrachten Wärmetauschfläche gebildeten Raum hindurchgeführt wird, eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens sowie die Anwendung dieses Verfahrens zur Zuführung der Aufheizenergie und/oder zur Abführung der Reaktionswärme bei der Polymerisation von Monmeren, insbesondere bei der Suspensions-Polymerisation von Vinylchlorid.

Es ist bekannt, zur Wärmezu- und -abfuhr und gegebenenfalls gleichzeitigen Durchmischung chemisch miteinander reagierender Flüssigkeiten oder Feststoffpartikel temperierte Kessel zu verwenden, wobei diese Kessel insbesondere bei Krustenbildung bequeme Reinigungsmöglichkeiten bieten. Die Kessel können durch einen außen angebrachten Mantel gekühlt oder beheizt werden, wobei der Wärmeübergang um ein Mehrfaches verbessert werden kann, wenn der Kessel mit einem

030026/0259

Rührwerk versehen ist. Dabei kann der Kessel als Mantel beispielsweise aufgeschweißte Halbrohrschenkel oder Winkelprofile aufweisen ("Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4. Auflage, Band 2, 1972, Seiten 5 439 und 440).

- Zur Durchführung von Polymerisationen, beispielsweise Suspensions- oder Massopolymerisationen, in Großansätzen werden Autoklaven verwendet, wobei die Temperatur im 10 Autoklav durch Abfuhr der Polymerisationswärme konstant auf einem optimalen Wert gehalten wird. Die Wärmeabfuhr erfolgt dabei durch die Wand des Autoklaven, welcher einen von einem Kühlmedium durchströmten Doppelmantel aufweist (DE-AS 2 038 363, DE-PS 2 032 700).
- 15 Nachteilig ist insbesondere die Erwärmung oder Kühlung eines großen Behälters durch seine Wand, weil bei ihm das Verhältnis von Wandfläche zu Behältervolumen besonders ungünstig ist, woraus ein pro Zeit- und Volumeneinheit geringer spezifischer Durchsatz resultiert.
- 20 Hinzu kommt, daß die Wandstärke bei Behältern mit zunehmender Größe, insbesondere bei Druckbehältern, überproportional erhöht werden muß, wodurch der auf die Flächeneinheit bezogene Wärmedurchgang zusätzlich verschlechtert wird. Man kann zwar die Wärmetauschfläche 25 durch den Einbau von Kühlschlägen, Kühlringen oder Kühlplatten über die Fläche des Behältermantels hinaus vergrößern. Jedoch werden einerseits durch solche Einbauten, welche in der Regel technisch komplizierte Konstruktionen darstellen, die Rühr- und Strömungsver- 30 hältnisse im Behälter ungünstig beeinflußt und andererseits ist eine Reinigung eines mit Einbauten versehenen Behälters, welche bei der Durchführung von Anbackungen hervorrufenden Prozessen, beispielsweise Polymerisationen, häufig erfolgen muß, in der Regel erst nach Ausbau der 35 Einbauten möglich. Ein weiterer Nachteil sind schließlich die bei Einbauten stets auftretenden strömungstoten

Ecken, an denen bevorzugt Anbackungen auftreten, welche den Wärmeübergang verschlechtern und insbesondere bei Polymerisationen durch Eintragen von Bruchstücken in das erzeugte Produkt dessen Qualität herabsetzen.

5

- Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur großtechnischen Durchführung exothermer und endothermer Prozesse in einem Behälter anzugeben, wobei der Raum zwischen der Wand des Behälters und einer dar-  
 10 auf angebrachten Wärmetauschfläche von einem flüssigen Medium zum Entzug oder zur Übertragung von Wärme aus oder in den Behälterinhalt durchströmt wird, bei wel-chen die dem Behälterinhalt zugewandte temperierte Fläche vergrößert ist. Das wird erfindungsgemäß dadurch  
 15 erreicht, daß die Wärmetauschfläche auf der Innenwand des Behälters angebracht ist.

- Weiterhin kann beim Verfahren gemäß der Erfindung auch der Druck des Kühl- oder Heizmediums in dem Raum zwi-  
 20 schen der Wand des Behälters und der darauf angebrachten Wärmetauschfläche dem Druck innerhalb des Behälters stetig angepaßt werden. In diesem Fall kann die Wand-stärke der Wärmetauschfläche auch bei hohen Drucken innerhalb des Behälters klein und damit der Wärme-  
 25 durchgangswiderstand niedrig gehalten werden.

- Bei dem beim Verfahren gemäß der Erfindung verwendeten Behälter ist die Wärmeaustauschfläche bis zu 57 % größer als bei einer glatten Behälterwand. Darüberhinaus werden  
 30 dabei der Wärmetransport durch die Wand durch die auf-tretenden günstigen Strömungsverhältnisse gefördert und gleichzeitig eventuelle Feststoffanbackungen an der Wand unterdrückt.

030026/0259

- Eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, welche aus einem mit Stromstörblechen versehenen Behälter besteht, in dem sich mindestens ein mehrflügeliges Rührwerk befindet und auf dessen Wand
- 5 Wärmetauschkonstruktionen angeordnet sind, kann dadurch gekennzeichnet sein, daß die Wärmetauschkonstruktionen auf der Innenwand des Behälters angeordnet sind.

Die genannte Vorrichtung kann wahlweise auch noch dadurch

10 ausgestaltet sein, daß

- a) als Wärmetauschkonstruktion eine Halbrohrschiene dient,
- 15 b) die Halbrohrschiene eng gewickelt ist,
- c) die Wärmetauschkonstruktion wellblechartig ausgebildet ist,
- 20 d) als Wärmetauschkonstruktion Kanäle aus Winkelprofilen dienen,
- e) die Wärmetauschkonstruktionen aufgeschweißt sind.
- 25 Bei der genannten Vorrichtung kann die Wandstärke der Wärmetauschkonstruktionen kleiner gewählt werden, da die Wand des Behälters für mechanische Stabilisierung sorgt. Dadurch wird der Wärmedurchgang deutlich verbessert. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen,
- 30 daß Behälter, welche einem Druck von beispielsweise 17 bar standhalten sollen, mit steigendem Volumen eine größere Wandstärke ( $25 \text{ m}^3$  : 17 mm;  $100 \text{ m}^3$  : 25 mm;  $200 \text{ m}^3$  : 38 mm) aufweisen müssen, während die Wärmetauschkonstruktion bei der Vorrichtung zur Durchführung
- 35 des erfindungsgemäßen Verfahrens in allen Fällen nur eine Wandstärke von etwa 3 mm erfordert. In der beige-

fügten graphischen Darstellung ist die übertragbare Wärmeleistung für Behälter verschiedener Größe wieder-gegeben; und zwar gilt Kurve 1 für Behälter nach dem Stand der Technik und Kurve 2 für Vorrichtungen zur

5 Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Der Behälter der erfindungsgemäßen Vorrichtung enthält keine strömungstoten Ecken und ist manuell oder mit Hilfe von Hochdruckwasser leicht zu reinigen, ohne daß vorher

10 im Behälterinnern Demontagen durchgeführt werden müssen.

Wendet man das erfindungsgemäße Verfahren auf die Polymerisation von Monomeren an, so kann die Aufheizzeit bei gleicher Temperatur des Heizmediums verkürzt bzw. in

15 gleicher Zeit bei niedrigerer Temperatur des Heizmediums aufgeheizt werden. Bei der diskontinuierlichen Durch-führung des Suspensions-Polymerisationsprozesses zur Herstellung von Polyvinylchlorid wird dadurch die An-backung von Polymerisat an der Wand verringert und damit

20 die Qualität des Produktes verbessert (Verringerung der Zahl der sog. Stippen).

In der Zeichnung ist eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens schematisch und teilweise

25 im Schnitt dargestellt.

Im zylindrischen Behälter 1 sind mehrere Stromstörbleche 3 angebracht. Im unteren Bereich des Behälters 1 befindet sich ein mehrflügeliges Rührwerk 2, dessen Welle den

30 Boden des Behälters 1 durchdringt. Im vertikalen Be-reich des Behälters 1 ist als seine Wärmetauskonstruk-tion 4 eine eng gewickelte Halbrohrschiene aufgeschweißt, durch welche mit Hilfe eines Eintrittsstutzens 5 und eines Austrittsstutzens 6 Heiz- bzw. Kühlmedium hindurchleitbar

35 ist.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erreichbaren Vorteile werden anhand der folgenden Beispiele dargelegt.

### 5 Beispiel 1 (Stand der Technik)

Ein für einen Druck von 17 bar ausgelegter, stehend angeordneter,  $25 \text{ m}^3$  fassender, mit einem Rührwerk versehender, zylindrischer Behälter, auf dessen Außenwand 10 eine Halbrohrlschlange aufgeschweißt ist (vergl. "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4. Auflage, Band 2, Seite 439, Abb. 16 D), wurde mit  $24 \text{ m}^3$  Wasser von  $20^\circ \text{C}$  gefüllt. Nach Einschalten des Rührers wurde durch die Halbrohrlschlange Heißwasser ( $95^\circ \text{C}$ ) hin- 15 durchgeleitet und die Aufheizzeit, bis das im Behälter befindliche Wasser eine Temperatur von  $55^\circ \text{C}$  aufwies, zu 36 Minuten ermittelt. Die pro Zeiteinheit zugeführte Wärmemenge betrug  $1,63 \times 10^3 \text{ kW}$ .

20

### Beispiel 2 (Stand der Technik)

In den im Beispiel 1 verwendeten Behälter wurden  $24 \text{ m}^3$  Wasser von  $55^\circ \text{C}$  vorgelegt. Nach Einschalten des Rührers 25 wurde Wasser von  $20^\circ \text{C}$  durch die Halbrohrlschlange geführt und stündlich 1400 kg Sattdampf ( $120^\circ \text{C}$ ) in den Behälter eingeleitet, wodurch das im Behälter befindliche Wasser konstant auf  $55^\circ \text{C}$  gehalten wurde. Die pro Zeiteinheit abgeföhrte Wärmemenge betrug  $0,962 \times 10^3 \text{ kW}$ .

30

### Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

Ein für einen Druck von 17 bar ausgelegter, stehend angeordneter,  $25 \text{ m}^3$  fassender, mit einem Rührwerk versehener, zylindrischer Behälter, auf dessen Innenwand 35

- ine Halbrohrschiange von 3 mm Wandstärke aufgeschweißt ist, wurde mit  $24 \text{ m}^3$  Wasser von  $20^\circ \text{C}$  gefüllt. Nach Einschalten des Rührers wurde durch die Halbrohrschiange Heißwasser ( $95^\circ \text{C}$ ) hindurchgeleitet und die Aufheizzeit, 5 bis das im Behälter befindliche Wasser eine Temperatur von  $55^\circ \text{C}$  aufwies, zu 20 Minuten ermittelt. Die pro Zeiteinheit zugeführte Wärmemenge betrug  $2,97 \times 10^3 \text{ kW}$ ; d. h. 182 % der Wärmemenge, welche nach dem Stand der Technik (vergl. Beispiel 1) zuführbar ist.

10

#### Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

- In den im Beispiel 3 verwendeten Behälter wurden  $24 \text{ m}^3$  15 Wasser von  $55^\circ \text{C}$  vorgelegt. Nach Einschalten des Rührers wurden Wasser von  $20^\circ \text{C}$  durch die Halbrohrschiange geführt und stündlich 2480 kg Satt dampf ( $120^\circ \text{C}$ ) in den Behälter eingeleitet, wodurch das im Behälter befindliche Wasser konstant auf  $55^\circ \text{C}$  gehalten wurde. Die pro 20 Zeiteinheit abgeföhrte Wärmemenge betrug  $1,70 \times 10^3 \text{ kW}$ ; d. h. 177 % der Wärmemenge, welche nach dem Stand der Technik (vergl. Beispiel 2) abföhrbar ist.

#### 25 Beispiel 5 (Stand der Technik)

In den im Beispiel 1 verwendeten Behälter wurden nach Einschalten des Rührers folgende Substanzen eingefüllt:

- 30            13800 kg entmineralisiertes Wasser  
               3,1 kg teilverseiftes Polyvinylacetat  
               2,6 kg Hydroxypropylmethylcellulose  
               15 kg Sorbitanmonolaurat
- 35            Nach Verdrängen der Luft durch Evakuieren wurden 8300 kg Vinylchlorid und 5 kg Bis-(2-äthylhexyl)peroxidcarbonat (65%ig) zugegeben. Durch Durchleiten von Heißwasser ( $95^\circ \text{C}$ )

030026/0258

durch die Halbrohrschnalle wurde der Behälterinhalt in  
29 Minuten auf 55° C, die Reaktionstemperatur, erwärmt.  
Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde Wasser von  
20° C so durch die Halbrohrschnalle geführt, daß diese  
5 Temperatur konstant gehalten wurde.

Nach beendeter Polymerisation wurde der Behälter entspannt,  
die Suspension durch Strippen mit Wasserdampf vom restlichen  
10 Vinylchlorid befreit und das Polyvinylchlorid aus der Suspen-  
sion abgeschleudert. Es wurden je Stunde 995 kg Polyvinyl-  
chlorid erzeugt.

Zur Qualitätsbeurteilung des erzeugten Polyvinylchlorids  
wurden durchgeführt:

15

- a) Bestimmung des K-Wertes (nach DIN 53 726, Ausgabe  
Juni 1961) : 70
- b) Bestimmung des Schüttgewichtes: 470 g/cm<sup>3</sup>
- c) Ausführung des sog. Stippentestes. Hierzu wurde ein  
20 Walzfell von 0,2 mm Stärke hergestellt, wozu das Pro-  
dukt 15 min bei 140° C gewalzt wurde. Durch Auszählen  
von je 100 cm<sup>2</sup> Folie wurde als Mittel aus 5 Auszählungen  
die Zahl der Stippen zu 12 ermittelt.

25

Der Behälter wurde schließlich mit Hochdruckwasser von 250  
bar gereinigt. Das Reinigungswasser wurde filtriert und  
ca. 0,5 kg Feststoffanteile ermittelt, welche von den Wand-  
verkrustungen des Behälters herrührten.

## Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

- In den im Beispiel 3 verwendeten Behälter wurden die im  
5 Beispiel 5 genannten vier Substanzen unter Rühren einge-  
führt. Nach Verdrängen der Luft durch Evakuieren wurden  
8300 kg Vinylchlorid und 6,1 kg Bis-(2-äthylhexyl)per-  
oxidicarbonat (65 %ig) zugegeben. Durch Durch-  
leiten von Heißwasser (95° C) durch die Halbrohrschielange  
10 wurde der Behälterinhalt in 14 Minuten auf 55° C, die  
Reaktionstemperatur, erwärmt. Nach Erreichen der Reaktions-  
temperatur wurde Wasser von 20° C so durch die Halbrohr-  
schlange geführt, daß diese Temperatur konstant gehalten  
wurde.
- 15 Nach beendeter Polymerisation wurde, wie in Beispiel 5 an-  
gegeben, weiterverfahren. Dabei wurden je Stunde 1250 kg  
Polyvinylchlorid, d. h. 126 % in Bezug auf den Stand der  
Technik (vergl. Beispiel 5), erzeugt. Im Reinigungswasser  
wurden 0,2 kg Feststoffanteile ermittelt, welche von den  
20 Wandverkrustungen des Behälters herrührten.

Zur Qualitätsbeurteilung des erzeugten Polyvinylchlorids  
wurden die Tests wie in Beispiel 5 durchgeführt:

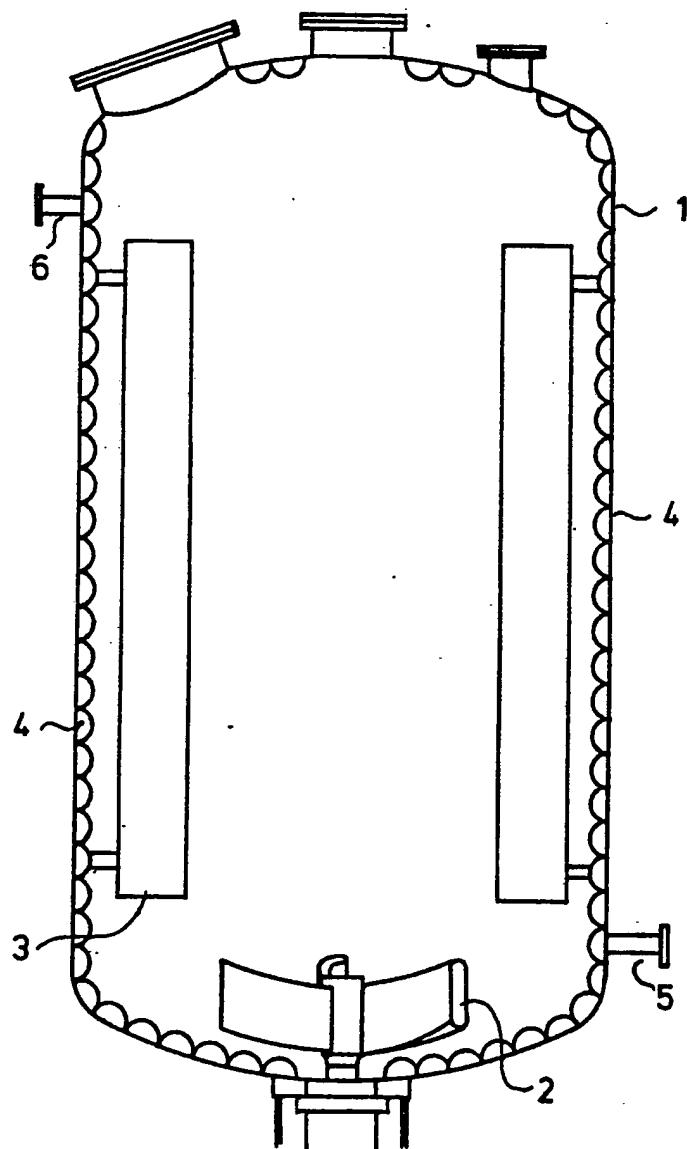
- 25 a) K-Wert: 70  
b) Schüttgewicht: 475 g/cm<sup>3</sup>  
c) 5 Stippen je 100 cm<sup>2</sup> Folie

030026/0259

-13-

Nummer: 28 54 450  
Int. Cl.2: F 28 D 1/00  
Anmeldetag: 18. Dezember 1978  
Offenlegungstag: 26. Juni 1980

2854450

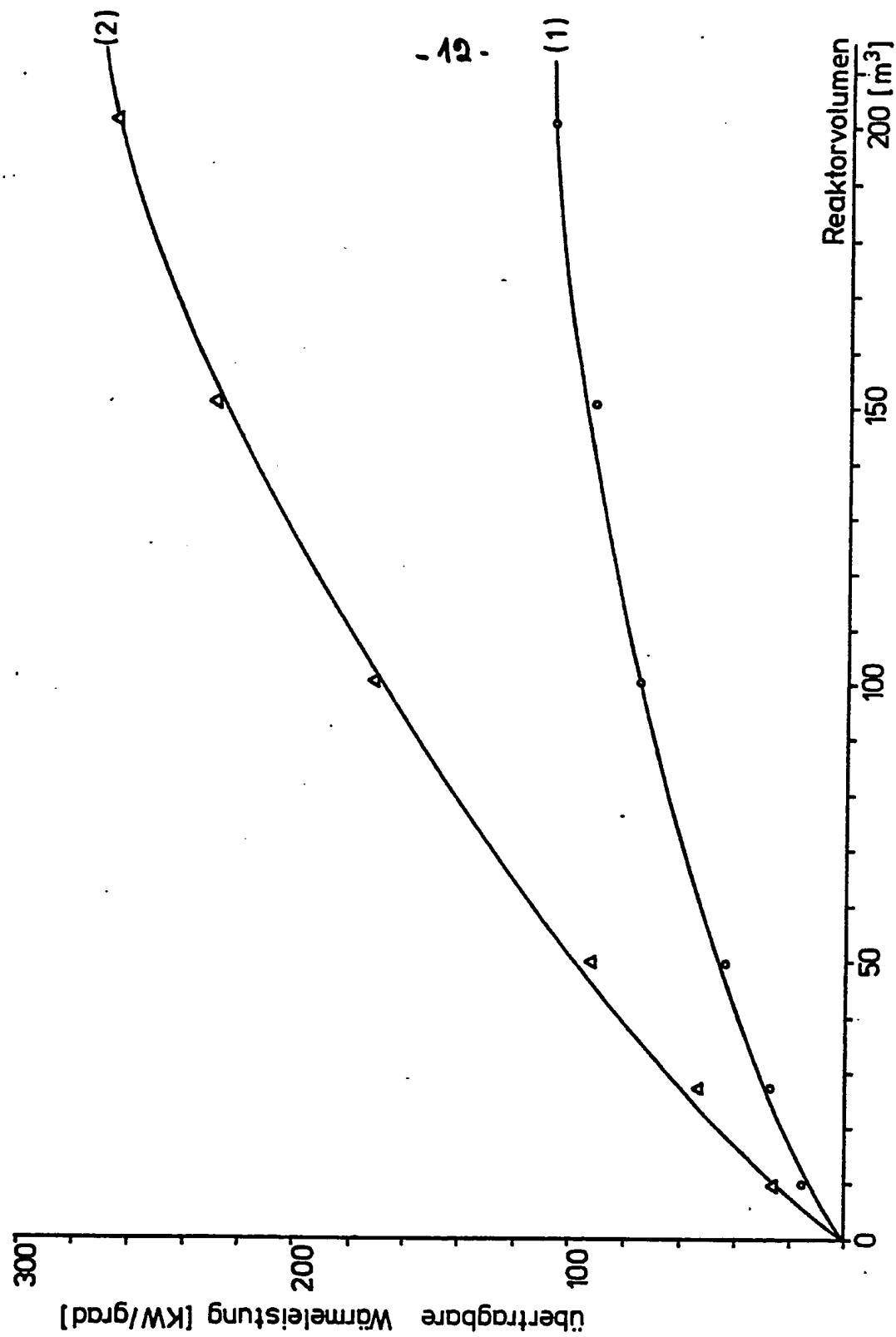


ORIGINAL INSPECTED

Blatt 1

030026/0258

2854450



Blatt 2

030026/0259